

## ФИЗИКА

УДК 539.18+539.2

*Г. В. Жувикин, И. Ю. Мухараева***КВАНТОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА В ПОТЕНЦИАЛЕ  
ИЗОБРАЖЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОЙ  
УЛЬТРАТОНКОЙ НАНОСТРУКТУРЫ**

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Рассматривается квантовая задача электрона, взаимодействующего с проводящей ультратонкой наноструктурой, которая представлена моделью сферически деформируемого плоского слоя. Взаимодействие электрона с поверхностью вне слоя задается поляризационным потенциалом электростатического изображения, а внутри слоя представляется потенциальной ямой с заданными параметрами — глубиной и шириной. Квантовая задача приводится к одномерному уравнению Шрёдингера, которое решается численно методом конечных разностей. В случае плоского слоя наблюдаются два типа ридберговских состояний, различающихся чётностью относительно симметрии отражения. При сферической деформации наноструктуры исследуются эффекты нарушения симметрии отражения в зависимости от радиуса кривизны поверхности. Исследуются условия представления дискретных состояний спектральной формулой водородоподобного атома. Значения квантового дефекта найдены в зависимости от толщины и радиуса кривизны наноструктуры. В случае плоской геометрии результаты расчётов для структуры с параметрами графена хорошо согласуются с результатами теоретических работ других авторов. Для сферической деформации спектр наноструктуры становится конечным. При этом водородоподобность состояний нарушается как на нижней, так и на верхней границе энергетического спектра. Библиогр. 15 назв. Ил. 5.

*Ключевые слова:* наноструктура, сферическая деформация, электронные состояния, ридберговские состояния, поверхностный потенциал изображения, поляризационный потенциал, энергия связи электрона.

**Для цитирования:** Жувикин Г. В., Мухараева И. Ю. Квантовые состояния электрона в потенциале изображения сферически деформированной ультратонкой наноструктуры // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 1. С. 7–15.

## QUANTUM STATES OF ELECTRON IN THE IMAGE POTENTIAL OF THE SPHERICALLY DEFORMED ULTRATHIN NANOSTRUCTURE

St. Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The quantum problem in the interaction of the electron with conducting ultrathin nanostructure is considered. The last one is represented by the model of the spherically deformable flat layer. The external part of the electron interaction with the surface is given by the electrostatic polarization image potential, and the internal part of this interaction is represented by the potential well with the given parameters — the depth and width. The quantum problem is reduced to the one-dimensional Schrödinger equation which is solved numerically by the finite difference method. In the case of the flat layer two types of the Rydberg states assigned to the parity number of the reflection symmetry are observed. The effects of the symmetry breaking are investigated under the spherical deformation of the nanostructure in dependence of the surface radius curvature. The conditions of the discrete states representation by the spectral expression for the hydrogen-like atom are investigated. Values of the quantum defect are calculated as functions of the thickness and curvature radius of the nanostructure. In the case of the flat geometry calculations for the structure with the graphene parameters are in well agreement with results of the theoretical works of the other authors. The number of the bounded states becomes finite under the spherical deformation of the nanostructure. At the same time the hydrogen-like property of the states is violated at the upper limit of the energy spectrum as well as at the lower one. Refs 15. Figs 5.

**Keywords:** nanostructure, spherical deformation, electron states, Rydberg states, the surface image potential, the polarization potential, the electron binding energy.

**For citation:** Zhuvikin G. V., Mukharaeva I. Yu. Quantum states of electron in the image potential of the spherically deformed ultrathin nanostructure. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017, vol. 4 (62), issue 1, pp. 7–15.

**Введение.** Спектры высоковозбуждённых состояний внешних электронов в ультратонких наноструктурах (толщиной в несколько атомных слоёв) представляют большой интерес как для теоретической физики низкоразмерных систем, так и для современных нанотехнологий. Отдельную область исследований составляют состояния потенциала изображения, которые появляются при рассмотрении внешней квантовой задачи о взаимодействии электрона с поверхностью проводника или диэлектрика.

Наиболее исследованы состояния изображения для случая плоской поверхности однородной сплошной среды, когда энергетический спектр задачи с хорошей точностью описывается сериальными формулами Ридберга [1–4]. В частности, энергетический спектр состояний потенциала изображения поверхности металлов аналогичен спектру s-состояний водородоподобного иона с зарядом ядра  $1/4$  и квантовым дефектом  $\Delta$ :

$$E_n = -\frac{Ry}{16(n - \Delta)^2}, \quad (1)$$

где  $Ry = 1/2$  — постоянная Ридберга;  $n = 1, 2, \dots, \infty$  — главное квантовое число. (Здесь и далее используется атомная система единиц.) Ридберговская структура энергетического спектра также проявляется в задачах с потенциалами изображения сферического типа [5–9].

В последние годы возрос интерес к состояниям потенциала изображения вблизи поверхности тонких и ультратонких структур, толщина которых может изменяться от нескольких нанометров до нескольких атомных слоёв. Они могут быть образованы нанесением вещества одного состава на плоскую поверхность подложки другого состава.

К их числу относятся наноструктуры, созданные нанесением графена на металл или диэлектрик [10].

Особый интерес представляют состояния изображения вблизи свободного, закреплённого лишь по периметру, графена, который может быть представлен моделью плоской ультратонкой наноструктуры [11]. Такая структура характеризуется наличием приближённой симметрии отражения в центральной плоскости, параллельной поверхности. В этом случае в спектре появляются два типа ридберговских состояний, различающихся чётностью относительно симметрии отражения.

Целью данной работы являлось исследование эволюции спектра электронных состояний ультратонкой наноструктуры при слабом нарушении симметрии плоского слоя в результате его сферической деформации.

Физически такая деформация реализуется при внедрении в графен дефектов, когда часть шестиугольных колец заменяется пятиугольными. При этом слабое возмущение симметрии плоского слоя следует ожидать в фуллеренах большого размера для низлежащих состояний потенциала изображения. В работе [12] приведены полученные методом просвечивающей электронной микроскопии изображения различного типа полых углеродных сфер диаметром до 600 нм. Проблемы получения сферических фуллеренов большого размера рассмотрены в работе [13]. Другой пример сферически деформированного графена дают куполообразные полые углеродные структуры, выращиваемые на плоской металлической подложке [14]. Также большой интерес представляют плоские структуры и полые сферы, получаемые на основе халькогенидов переходных металлов.

Изучение спектра электронных состояний ультратонкой наноструктуры проводилось нами на основе модели, включающей дальнodelствующее взаимодействие потенциала изображения и короткодействующее взаимодействие, представленное модельной квантовой ямой с заданными параметрами — глубиной и шириной. При этом использовался метод численного решения уравнения Шрёдингера на основе подхода, предложенного в работе [9] для проводящей сферы. Такой подход позволяет единообразно описывать как плоскую, так и сферически деформированную поверхность.

Исследование ограничено случаем электронных состояний с нулевым угловым моментом, которые при стремлении радиуса сферы к бесконечности естественно переходят в состояния изображения дискретного спектра плоской поверхности, аналогичные  $s$ -состояниям электрона в потенциальной яме с центрально-симметричным полем.

В работе [5] были рассмотрены две независимые задачи о ридберговском спектре электрона с потенциалами изображения во внешней и внутренней области заземлённой проводящей сферы. В представленной работе оба потенциала рассматриваются совместно в рамках одной модели. По классификации задач данного типа [9] модель соответствует случаю *GR-CS-HL-AL*.

**Модель сферически деформируемой ультратонкой наноструктуры.** Внутренний и внешний потенциалы одиночной заземлённой сферы удобно представить в виде

$$U(r) = -\gamma \frac{a}{2(r^2 - a^2)}, \quad (2)$$

где  $r$  — расстояние от центра сферы до электрона;  $a$  — радиус сферы;  $\gamma$  определяет область нахождения электрона. При  $\gamma = 1$  электрон находится вне сферы ( $r > a$ ), а при  $\gamma = -1$  — внутри сферы ( $r < a$ ).

Определим средний радиус  $a_0 = (a_1 + a_2)/2$ , расстояние между сферическими поверхностями  $b = a_1 - a_2$  и введём новую переменную  $x = r - a_0$ ,  $x \geq -a_0$ .

Модельный потенциал, описывающий наноструктуру, представляется в виде квантовой ямы с плоским дном глубиной  $U_0$ , ограниченной с двух сторон потенциалами изображения вспомогательных заземлённых концентрических сфер радиуса  $a_1$  и  $a_2$  ( $a_1 > a_2$ ).

На рис. 1 приведены потенциальные кривые для двух значений радиуса кривизны. При меньшем значении  $a_0$  потенциальная кривая имеет характерный асимметричный вид. С увеличением радиуса кривизны потенциальная функция симметризуется относительно начала координат, причём степень симметрии в крыльях потенциальной кривой нарастает медленнее, чем в центральной части. Отметим также, что порядок следования кривых в зависимости от радиуса кривизны в правом крыле инвертирован по отношению к левому крылу.

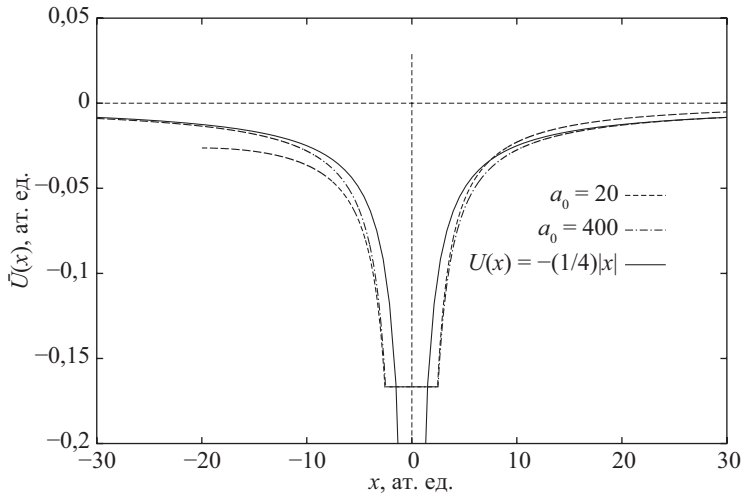


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии с данными значениями радиуса кривизны  $a_0$  при  $b = 2$ ,  $U_0 = 0,5$ :

для сравнения приведён неограниченный снизу одномерный кулоновский потенциал с зарядом  $1/4$

Правая ветвь модельного потенциала определяется выражением (2) с параметрами  $a = a_1, \gamma = 1$ , а левая часть — тем же выражением с параметрами  $a = a_2, \gamma = -1$ . Обе ветви потенциала изображения отсекаются снизу на уровне  $-U_0$ .

Координаты точек отсечки даются выражением

$$x_\gamma = \frac{1}{2} \sqrt{b^2 + 4a_0(a_0 + \gamma b) + \frac{b + 2\gamma a_0}{U_0}} - a_0. \quad (3)$$

Толщина слоя наноструктуры определяется параметром  $d = x_1 - x_{-1}$ .

В области между точками отсечки потенциал принимает постоянное значение

$$\tilde{U}(x) = -U_0, \quad (4)$$

$$x_{-1} < x < x_1. \quad (5)$$

Вне этой области потенциал даётся выражением

$$\tilde{U}(x) = -\frac{(a_0 + \gamma b/2)}{2(\gamma x - b/2)(x + 2a_0 + \gamma b/2)}. \quad (6)$$

Потенциал плоского слоя находится при стремлении параметра  $a_0$  к бесконечности:

$$\tilde{U}(x) = -\frac{1}{4(\gamma x - b/2)}, \quad |x| \geq \frac{b}{2} + \frac{1}{4U_0}, \quad (7)$$

$$\tilde{U}(x) = -U_0, \quad |x| \leq \frac{b}{2} + \frac{1}{4U_0}. \quad (8)$$

В этом случае толщина слоя  $d = b + 1/(2U_0)$ .

При сферической деформации плоской поверхности задача допускает разделение переменных в сферической системе координат. Для состояний с нулевым угловым моментом уравнение для радиальной части волновой функции приводится к виду

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} - \tilde{U}(x) - E_n \right\} \tilde{\chi}_n(x) = 0 \quad (9)$$

с граничными условиями

$$\chi_n(-a_0) = \chi_n(\infty) = 0. \quad (10)$$

Уравнения (2)–(10) единообразно описывают модельную квантовую задачу для плоского слоя и его сферической деформации.

Исследование спектра связанных состояний проводилось путём численного решения уравнения Шрёдингера методом конечных разностей на однородной решётке с использованием программного пакета LAPACK [15].

В работе исследовался энергетический спектр электронных состояний в зависимости от параметра толщины слоя  $b$  и среднего радиуса  $a_0$ . Для глубины потенциальной ямы использовалось значение  $U_0 = 0,5$ . Такой выбор был обусловлен возможностью сравнения полученных результатов с работами других авторов.

**Исследование квантового дефекта ридберговских состояний ультратонкого слоя.** При заданных значениях параметров  $a_0$  и  $b$  путём численного решения уравнения Шрёдингера находились волновые функции и собственные значения  $E_n$ .

Для удобства исследования закономерностей в спектральных сериях введём функцию

$$f(E_n) = -\frac{1}{\sqrt{32|E_n|}}. \quad (11)$$

Тогда уравнение (1) можно представить в виде

$$f(E_n) = n - \Delta. \quad (12)$$

Примерный вид волновых функций и уровней энергии сферически деформированного ультратонкого слоя показаны на рис. 2. Волновые функции первых двух состояний имеют вид, близкий к симметричному и антисимметричному типу. Состояния с большей энергией проявляют заметное нарушение отражательной симметрии.

Зависимости  $f(E_n)$  от главного квантового числа, рассчитанные при различных значениях параметра  $b$  плоского слоя, показаны на рис. 3 для симметричных и антисимметричных состояний соответственно. Расчётные точки, принадлежащие одной серии, соединены пунктирными линиями. Сплошными линиями показаны прямые, к которым уровни энергии стремятся при увеличении главного квантового числа. Заметное отклонение от линейной зависимости наблюдается лишь для первых двух членов серии уровней. Это отклонение увеличивается с ростом параметра  $b$ .

Рассчитанные зависимости квантового дефекта от параметра  $b$  при  $U_0 = 0,5$  для симметричных и антисимметричных серий показаны на рис. 4. При этом среднее для

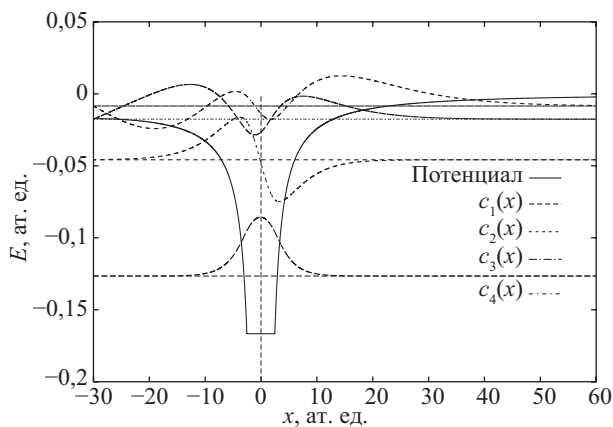


Рис. 2. Уровни энергии и волновые функции сферически деформированного слоя с параметрами  $a_0 = 30$ ,  $b = 2$  и  $U_0 = 0,5$

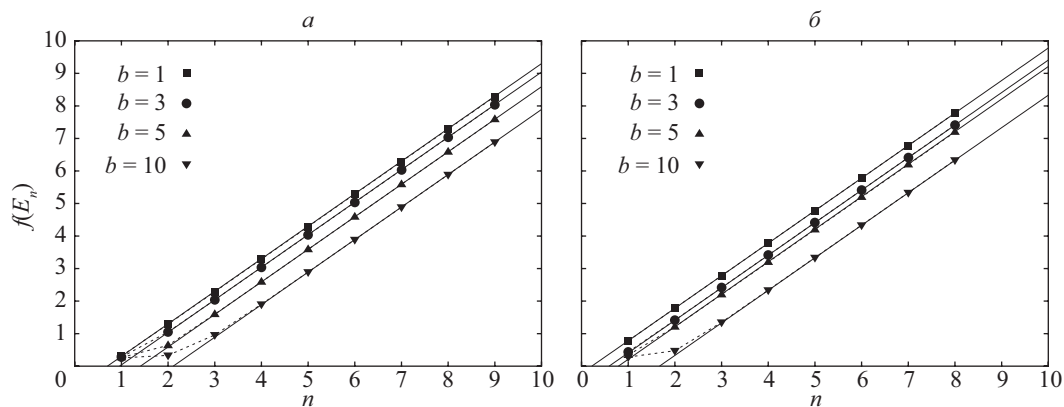


Рис. 3. Рассчитанные серии  $f(E_n)$  плоского слоя при различных значениях параметра  $b$ :  
а — для симметричных состояний; б — для антисимметричных состояний

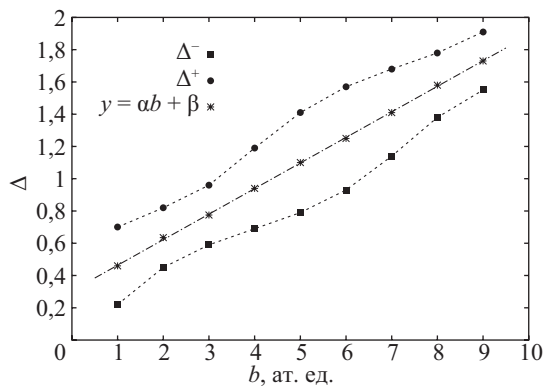


Рис. 4. Зависимость квантового дефекта от параметра  $b$  при  $U_0 = 0,5$  для симметричных и антисимметричных состояний:  
в пределах погрешности расчёта средняя линия хорошо аппроксимируется линейной зависимостью

чётного и нечётного состояний значение квантового дефекта хорошо описывается линейной функцией

$$\Delta_0 = \frac{\Delta^+ + \Delta^-}{2} = \alpha b + \beta \quad (13)$$

с параметрами  $\alpha = 1,1585(2)$ ,  $\beta = 0,305(1)$ .

Таким образом, в рамках данной модели квантовый дефект плоского слоя для симметричных и антисимметричных состояний может быть представлен в виде

$$\Delta^{\pm} = \alpha b + \beta \pm \delta(b), \quad (14)$$

где

$$\delta(b) = \frac{\Delta^{+} - \Delta^{-}}{2}. \quad (15)$$

Для сферически деформированного слоя исследовалась зависимость квантового дефекта от радиуса кривизны поверхности при фиксированных значениях  $b = 2$  и  $U_0 = 0,5$ . Вычисленные при различных значениях  $a_0$  серийные зависимости  $f(E_n)$  показаны на рис. 5 для симметричных и антисимметричных состояний соответственно. Видно, что при большом радиусе кривизны серийные зависимости близки к случаю плоского слоя. При уменьшении радиуса кривизны серийные зависимости сильно возмущаются при бóльших значениях главного квантового числа.

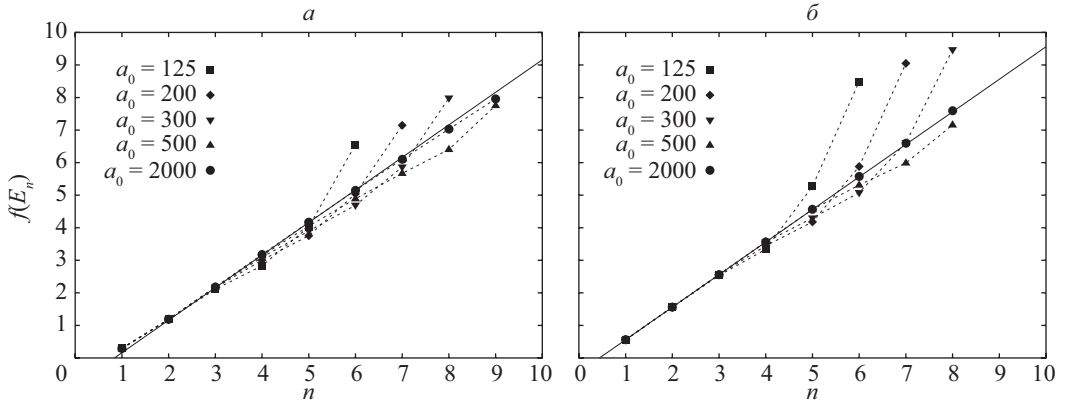


Рис. 5. Серийные зависимости величин  $f(E_n)$  от радиуса сферической деформации  $a_0$  при фиксированных значениях параметров  $b$  и  $U_0$ :

$a$  — в случае начального симметричного состояния;  
 $b$  — в случае начального антисимметричного состояния

Высоколежащие уровни дискретного спектра плоского слоя при сферической деформации переходят в область сплошного спектра. Спектр связанных состояний сферически деформированного слоя оказывается конечным, аналогично случаю состояний потенциала изображения заземлённой проводящей сферы [5, 8].

При этом, в отличие от случая непроницаемой заземлённой сферы, низколежащие состояния сферически деформированного слоя сохраняют свойства симметрии отражения, присущие плоскому слою.

**Выводы.** Результаты расчётов работы хорошо согласуются с результатами модельных расчётов других работ. Так, при значении параметра  $b = 0,2$  рассчитанный нами энергетический спектр совпадает с точностью 2–6% со спектрами, полученными разными методами для первых девяти уровней графена в работе [11].

## Литература

1. Cole M. W., Cohen M. H. Image-potential-induced surface bands in insulators // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 23. P. 1238–1241.

2. Echenique P. M., Pendry J. B. The existence and detection of Rydberg states at surfaces // J. Phys. (C). 1978. Vol. 11. P. 2065–2075.
3. Fauster Th. Quantization of electronic states on a metal surfaces // Appl. Phys. (A). 1994. Vol. 59. P. 479–486.
4. Echenique P., Pitarke J., Chulkov E., Silkin V. Image-potential-induced states at metal surfaces // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 2002. Vol. 126. P. 163–175.
5. Тулуб А. В. Ридберговский спектр в задаче о движении электрона вблизи сферических поверхностей // Опт. и спектр. 1992. Т. 73, вып. 1. С. 48–54.
6. Zhuvikin G. V., Nesvetaev Y. A. Quantum problem of charged particle interacting with conducting sphere // Proc. First International Arctic Seminar. Murmansk, 1996. P. 61–64.
7. Rinke P., Delaney K., Garcia-Gonzales P., Godby R. V. Image states in metal clusters // Phys. Rev. (A). 2004. Vol. 70. 063201.
8. Жувикин Г. В., Викторов Е. А. Исследование критического параметра спектра состояний электрона в квантовой яме вблизи поверхности проводящей сферы // Труды междунар. науч. конф. «Лазеры. Измерения. Информация». СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. С. 116.
9. Жувикин Г. В. Эффекты размера в спектре ридберговских состояний наночастиц // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия. 2014. Т. 1 (59), вып. 2. С. 203–213.
10. Armbrust N., Gütde J., Jacob P., Höfer U. Resolved two-photon photoemission of unoccupied electronic states of periodically rippled graphene on Ru(0001) // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 108. 056801.
11. De Andres P., Echenique P., Niesner D., Fauster Th., Rivacoba A. One-dimensional potential model for image states on free-standing graphene // New J. Phys. 2014. Vol. 16. 023012.
12. Lou Z., Chen Q., Gao J., Zhang Y. Preparation of carbon spheres consisting of amorphous cores and graphene shells // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 229–232.
13. Koprinarov N., Konstantinova M. Very large Cn — expectations and reality // Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems / eds B. Baranowski et al. Springer Science + Business Media B.V., 2008. P. 167–174.
14. Lacovig P., Pozzo M., Alfe D., Vilmercati P., Baraldi A., Lizzit S. Publisher's note: Growth of dome-shaped carbon nanoislands on Ir(111): The intermediate between carbidic clusters and quasi-free-standing graphene // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103. 166101.
15. LAPACK. Univ. of Tennessee, Univ. of California Berkeley, NAG Ltd., Courant Institute, Argonne National Lab, and Rice Univ., v.3.0. June, 30. 1990.

## References

1. Cole M. W., Cohen M. H. Image-potential-induced surface bands in insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, vol. 23, pp. 1238–1241.
2. Echenique P. M., Pendry J. B. The existence and detection of Rydberg states at surfaces. *J. Phys. (C)*, 1978, vol. 11, pp. 2065–2075.
3. Fauster Th. Quantization of electronic states on a metal surfaces. *Appl. Phys. (A)*, 1994, vol. 59, pp. 479–486.
4. Echenique P., Pitarke J., Chulkov E., Silkin V. Image-potential-induced states at metal surfaces. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, 2002, vol. 126, pp. 163–175.
5. Tulub A. V. Ridbergovskii spektr v zadache o dvizhenii elektrona vblizi sfericheskikh poverkhnostei [The Rydberg spectrum in the problem of the motion of an electron near spherical surfaces]. *Opt. i spektr.*, 1992, vol. 73, iss. 1, pp. 48–54. (In Russian)
6. Zhuvikin G. V., Nesvetaev Y. A. Quantum problem of charged particle interacting with conducting sphere. *Proc. First International Arctic Seminar*. Murmansk, 1996, pp. 61–64.
7. Rinke P., Delaney K., Garcia-Gonzales P., Godby R. V. Image states in metal clusters. *Phys. Rev. (A)*, 2004, vol. 70, 063201.
8. Zhuvikin G. V., Viktorov E. A. Issledovanie kriticheskogo parametra spektra sostoianii elektrona v kvantovoi iame vblizi poverkhnosti provodiashchei sfery [Investigation of the critical parameter of the electron state spectrum in a quantum well near the surface of a conducting sphere]. *Trudy mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii "Lasery. Izmereniia. Informatsiia"* [Proc. international scientific conference "Lasers. Measurements. Information"]. Saint Petersburg, Politehnicheskii universitet Publ., 2013, p. 116. (In Russian)
9. Zhuvikin G. V. Efekty razmera v spektre ridbergovskikh sostoianii nanochastits [The size effects in the spectrum of the Rydberg states of nanoparticles]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2014, vol. 1 (59), iss. 2, pp. 203–213. (In Russian)
10. Armbrust N., Gütde J., Jacob P., Höfer U. Resolved two-photon photoemission of unoccupied electronic states of periodically rippled graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 108, 056801.



11. De Andres P., Echenique P., Niesner D., Fauster Th., Rivacoba A. One-dimensional potential model for image states on free-standing graphene. *New J. Phys.*, 2014, vol. 16, 023012.
12. Lou Z., Chen Q., Gao J., Zhang Y. Preparation of carbon spheres consisting of amorphous cores and graphene shells. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 229–232.
13. Koprinarov N., Konstantinova M. Very large Cn — expectations and reality. Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems. Eds B. Baranowski et al. Springer Science + Business Media B.V., 2008, pp. 167–174.
14. Lacovig P., Pozzo M., Alfe D., Vilmercati P., Baraldi A., Lizzit S. Publisher's note: Growth of dome-shaped carbon nanoislands on Ir(111): The intermediate between carbidic clusters and quasi-free-standing graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 103, 166101.
15. LAPACK. Univ. of Tennessee, Univ. of California Berkeley, NAG Ltd., Courant Institute, Argonne National Lab, and Rice Univ., v.3.0. June, 30, 1990.

Статья поступила в редакцию 9 августа 2016 г.

#### Контактная информация

*Жувикин Георгий Викторович* — кандидат физико-математических наук, доцент;  
e-mail: geozhuv@gmail.com

*Мухараева Инджира Юрьевна* — студентка; e-mail: mukharaeva23@gmail.com

*Zhuvikin Georgii V.* — PhD, Associate Professor; e-mail: geozhuv@gmail.com

*Mukharaeva Indjira Yu.* — student; e-mail: mukharaeva23@gmail.com